

M01645A US-A
B3

724 B 63/86 a b



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 177 807
A2

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

- C 11 B 9/00 B 4 B

Anmeldenummer: 85111671.5

Anmeldetag: 16.09.85

Int. Cl.: C 07 C 69/24, C 07 C 69/06,
C 07 C 69/14, C 11 B 9/00,
A 61 K 7/46

Priorität: 10.10.84 CH 4856/84
06.08.85 CH 3370/85

Anmelder: L. GIVAUDAN & CIE Société Anonyme,
CH-1214 Vernier-Genève (CH)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 16.04.88
Patentblatt 88/16

Erfinder: Ochsner, Paul Albert, Dr., 30 Avenue des
Tilleuls, CH-1203 Genf (CH)

Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB LI NL

Vertreter: Urech, Peter, Dr. et al,
Grenzacherstrasse 124 Postfach 601, CH-4002 Basel
(CH)

Hexanoate, Verfahren zu deren Herstellung und Riech- und/oder Geschmacksstoffkompositionen mit einem Gehalt an solchen Verbindungen.

Die Erfindung betrifft neue Riechstoffe, und zwar die Hexanoate



worin R^1 C_{1-4} -Alkyl oder C_{2-4} -Alkenyl und R^2 Wasserstoff, C_{1-3} -Alkyl, C_{2-3} -Alkenyl oder C_{1-2} -Alkoxy bedeuten.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der Hexanoate I.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von I als Riechstoffe und Riechstoffkompositionen, die durch einen Gehalt an Verbindungen I gekennzeichnet sind.

- 612/1000 = 15X

- 612/12019 C 2A

EP 0 1 807 A2

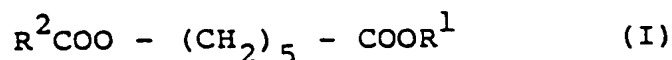
Beil. 1
C 07 C 69/675

Ref. 6510/219

L. Givaudan & Cie Société Anonyme, Vernier-Genève (Schweiz)

Hexanoate, Verfahren zu deren Herstellung und Riech-
und/oder Geschmackstoffkompositionen mit einem Gehalt
an solchen Verbindungen

- 1 Die Erfindung betrifft neue Riechstoffe. Es handelt
sich dabei um die Verbindungen der Formel



- 5 worin R^1 C_{1-4} -Alkyl oder C_{2-4} -Alkenyl und
 R^2 Wasserstoff, C_{1-3} -Alkyl, C_{2-3} -Alkenyl
oder C_{1-2} -Alkoxy bedeuten.

Die Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig oder
verzweigt sein. Beispiele solcher Reste sind:

- 10 Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl,
Vinyl, Allyl, Propenyl, Methallyl, Methoxy, Aethoxy, etc.

1 Die Formel I soll im übrigen sämtliche im Hinblick auf vorhandene cis/trans-Isomerie möglichen geometrischen Isomeren erfassen.

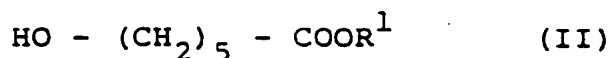
5 Die Verbindungen I weisen besondere organoleptische Eigenschaften auf, auf Grund derer sie sich vorzüglich als Riechstoffe eignen.

10 Die Erfindung betrifft demgemäss auch die Verwendung der Verbindungen I als Riechstoffe und Riechstoffkompositionen mit einem Gehalt an Verbindungen I.

Bevorzugt sind das 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat, das 6-Iso-butyroxy-äthyl-hexanoat und das 6-Propionoxy-allyl-hexanoat.

15 Weitere interessante Ester sind: 6-Formoxy-methyl-hexanoat, 6-Formoxy-allyl-hexanoat, 6-Formoxy-isobutyl-hexanoat, 6-Acetoxy-allyl-hexanoat und 6-Acetoxy-isobutyl-hexanoat, 6-Aethoxycarbonyloxy-äthyl-hexanoat.

20 Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



25 worin R^1 obige Bedeutung hat, verestert.

30 Die Veresterung der Alkohole II wird in an sich bekannter Weise unter Verwendung der üblichen Acylierungsmittel, also z.B. Acylhalogeniden oder Säureanhydriden durchgeführt. Bevorzugt ist die Arbeitsweise unter Verwendung der Säureanhydride. Man arbeitet zweckmässigerweise in Anwesenheit von Phosphorsäure.

35 Man kann aber auch, wie gesagt, unter Verwendung der Acylhalogenide arbeiten; in diesem Fall wird zweckmässiger-

1 weise in Anwesenheit von tertiären Aminen, wie Pyridin oder
N,N-Dimethylanilin gearbeitet.

5 Die Kohlensäureester I ($R^2 = C_{1-2}$ -Alkoxy) werden in an
sich bekannter Weise hergestellt, also zweckmässigerweise
durch Umsetzung der Alkohole II mit Chlorameisensäureester
in Anwesenheit von tertiären Aminen, wie Pyridin oder
N,N-Dimethylanilin.

10 Die Ester I werden zweckmässig durch Destillation unter
vermindertem Druck gereinigt; sie stellen farblose bis
leicht gelblich gefärbte Flüssigkeiten dar, sind unlöslich
in Wasser, aber löslich in organischen Lösungsmitteln, wie
z.B. Alkoholen, Aethern, Ketonen, Estern, Kohlenwasser-
15 stoffen und halogenierten Kohlenwasserstoffen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I weisen, wie
oben gesagt, besondere organoleptische Eigenschaften auf.

20 Die Verbindungen der Formel I zeichnen sich insbeson-
dere durch eine Kombination von fruchtigen Noten und aus-
gesprochener Haftfestigkeit aus. Sie verstärken auch Holz-
und Moschusnoten von Riechstoffkompositionen, ohne dass da-
bei ihr Eigengeruch störend wirkt.

25 Im Vordergrund des Interesses stehen die Himbeernoten,
wie sie insbesondere das 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat und das
6-Isobutyroxy-äthyl-hexanoat in ausgesprochener Weise auf-
weisen.

30 Es sind zwar bereits eine Reihe von Himbeerriechstoffen
bekannt, z.B. das Piperonylaceton oder das p-Hydroxybenzyl-
aceton. Es handelt sich jedoch dabei durchweg um Verbin-
dungen, die aufgrund ihrer Struktur um ein Vielfaches teurer
35 sind.

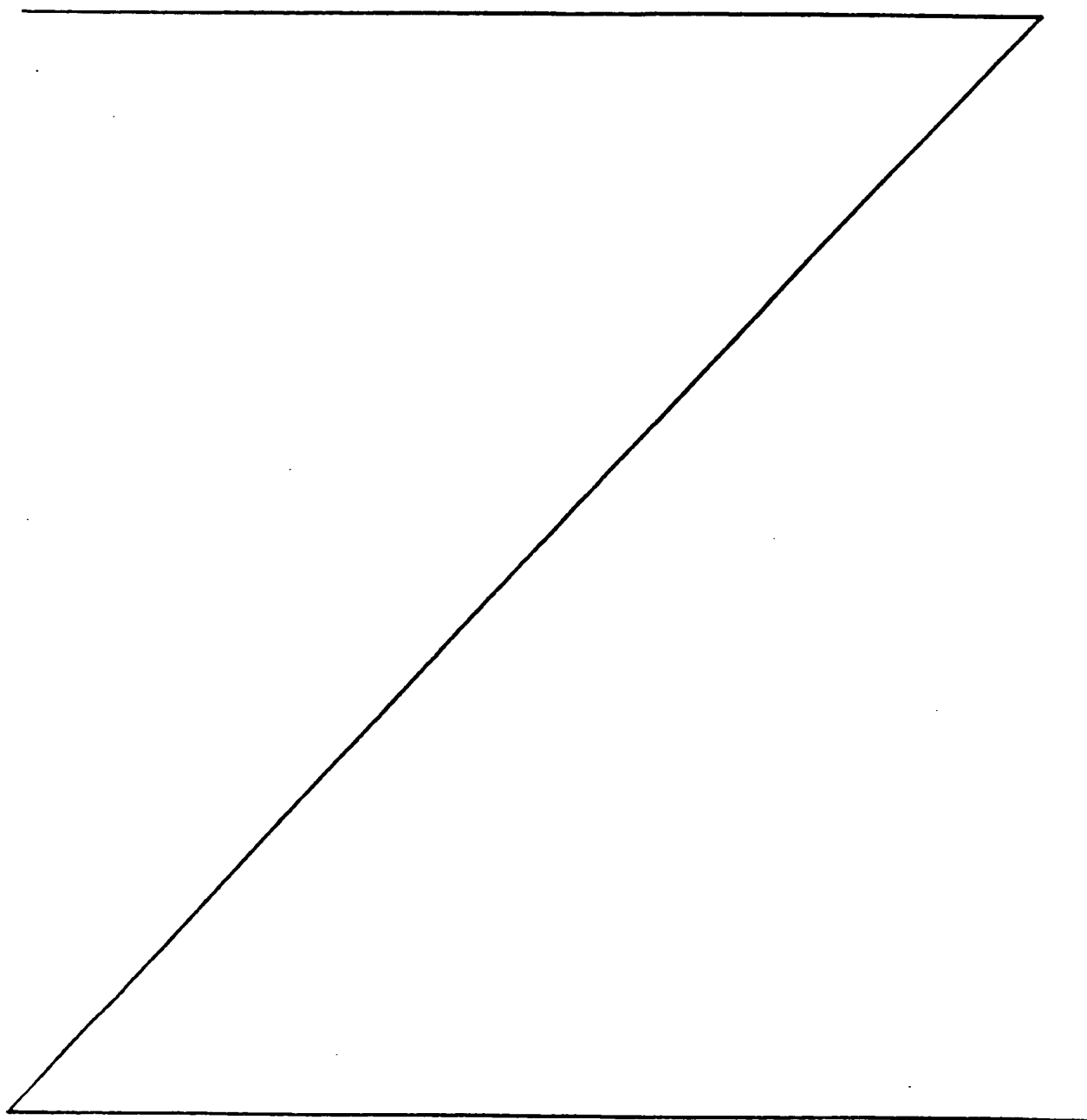
Ueberraschend im Falle von 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat und
von 6-Aethoxycarbonyloxy-äthyl-hexanoat ist nun die Ver-

- 1 stärkung der Holznote des Himbeeraromas in konventionellen Himbeerkompositionen und das Auftreten eines ausgesprochen fixativen Effekts, ohne dass dabei die fruchtige Note in irgend einer Weise negativ beeinflusst würde.

5

Auch die übrigen Verbindungen I zeichnen sich insbesondere durch fruchtige Noten aus, wobei aber in gewissen

10



1 Fällen auch noch blumige Nebennoten erwähnenswert sind.

Erwähnenswert sind hier insbesondere noch das 6-Pro-
pionoxy-methyl-hexanoat (Narzisse) und das 6-Acetoxy-iso-
5 butyl-hexanoat (nach Nerolidol).

Die Verbindungen der Formel I eignen sich auf Grund
ihrer Geruchsnoten insbesondere beim Verstärken von fruch -
tigen Noten und als Verstärker von Moschusnoten. Daneben
10 eignen sie sich zur Modifizierung einer ausgesprochen
breiten Palette von bekannten, z.B.

a) blumigen Kompositionen, in denen z.B. die warmen
Moschusnoten verstärkt zum Ausdruck kommen sollen (z.B.
15 für Herren-Colognes),

b) des weiteren aber auch von Chypre-Kompositionen
(Extrait-Typen, Kompositionen der femininen Richtung), von

20 c) Tabak- und Holz- und Fougère-Kompositionen, (Extrait-
Typen der masculinen Richtung) und von

d) Kompositionen mit grünen Noten, wo insbesondere eine
erwünschte Verstärkung und Abrundung und harmonisierende
25 Effekte erzielt werden.

Als Riechstoffe eignen sich die Verbindungen I auf
Grund ihrer oben beschriebenen, originellen Noten, insbe-
sondere in Kombination mit einer Reihe von natürlichen und
30 synthetischen Riechstoffen, wie z.B.

- Naturprodukten

wie Angelikawurzöl, Galbanumöl, Vetiveröl, Patchouli-
öl, Sandelholzöl, Mandarinöl, Muskatellersalbei,
35 Ylang-Ylang-öl, Cedernöl, Fichtenöl, Lavendelöl,
Bergamotteöl, Citronenöl, Orangenöl, Corianderöl,
Eichenmoos, Castoreum, Ciste labdanum, Calmusöl,
Geraniumöl, Jasmin absolute, Rosenöl, Cassis absolute,

1 Narzissen absolute, Verveine absolute, Grapefruit-
Extrakten, usw.

- Aldehyde

5 wie C₁₀-, C₁₁-, C₁₄-Aldehyd, Hydroxycitronellal,
Cyklamenaldehyd, Benzaldehyd, p-tert.-Butyl- α -methyl-
hydrozimtaldehyd, Citral, Citronellal, 2,6-Dimethyl-
5-hepten-1-al, Isovaleraldehyd, trans-2-Hexenal,
trans-2-Octenal, n-Octanal, n-Nonanal, trans-2-cis-
10 6-Nonadienal, 2,4-Decadienal, Methylnonyl-acetalde-
hyd, Cyclal C(1,3-Dimethyl-cyclohex-1-en 4(und 5)-
carboxaldehyd), Lyral, usw.

- Ketone

15 wie α -Jonon, β -Jonon, Methyljonon, Allyljonon,
Acetanisol, 4-(para-Hydroxyphenyl)-2-butanon, Campher,
Menthon, Carvon, Pulegon, p-Methylacetophenon, Methyl-
amylketon, usw.

20 - Acetale und Ketale

wie Phenylacetaldehyd-dimethylacetal, Phenylacetalde-
hyd-glycerinacetal, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-äthyl-
acetat, Capronaldehyd-dimethylacetal, Acetal R (ge-
misches Acetal von Acetaldehyd mit Phenyläthylal-
25 kohol und n-Propanol), usw.

- Aether

wie Eugenolmethyläther, Methyl-1-methyl-cyclododecyl-
äther, Anethol, Estragol, Rosantolène (Methyläthyl-
30 saligenin), usw.

- Phenolkörper

wie Vanillin, Eugenol, Creosol, Chavicol, usw.

35

- Alkohole

wie Butanol, n-Hexanol, cis-3-Hexenol, trans-2-cis-6-
Nonadienol, cis-6-Nonenol, Linalool, Geraniol, Rho-
dinol, Nerol, Citronellol, Nerolidol, Farnesol,

1 Benzylalkohol, Phenyläthylalkohol, Zimtalkohol, Ter-
pineol, Patchone (4-tert.-Butylcyclohexanol), usw.

- Estern

5 wie Aethylformiat, Aethylacetat, Isoamylacetat, t-
Butylcyclohexylacetat, Myraldylacetat^R (Givaudan),
Benzylacetat, Styrallylacetat, Aethyl- α -methyl-phenyl-
glycidat, Maltylisobutytrat, Dimethylbenzylcarbinyl-
acetat und butytrat, Linalylacetat, Isobutylacetat,
10 n-Amylbutytrat, n-Amylvalerianat, Aethylpalmitat,
Cinnamylformiat, Terpenylacetat, Geranylacetat, Hexyl-
salicylat, Linalylanthranilat, Amylsalicylat, Methyl-
dihydrojasmonat, Benzylsalicylat.

15 - Lactone

wie γ -Undecalacton, γ -Decalacton, γ -Nonalacton,
 δ -Decalacton, δ -Octalacton, Cumarin, usw.

- Säuren

20 wie Geranylsäure, Citronellylsäure, Zimtsäure, Phenyl-
essigsäure, usw.

- schwefelhaltigen Verbindungen

25 wie p-Menthan-8-thiol-3-on, Dimethylsulfid und ande-
ren Sulfiden und Disulfiden, usw.

- stickstoffhaltigen Verbindungen

30 wie Methylantranilat, Indol, Isobutylchinolin, ver-
schiedenen Pyrazinen, 5-Methyl-heptan-3-on-oxim,
Nitromoschus, usw.

- verschiedenen weiteren in der Parfümerie oft be-
nutzten Komponenten

35 wie Keton-Moschus, macrocyclische Moschuskörper wie
Musk 174^R (12-Oxahexadecanolid), Sandela (Iso-
camphylocyclohexanol), polycyclische Moschus-
körper wie Fixolid, Galaxolid.

1 Die Verbindungen der Formel I lassen sich in weiten
Grenzen einsetzen, die beispielsweise von 0,1 (Detergen-
tien) - 50% (alkoholische Lösungen) in Kompositionen rei-
5 chen können, ohne dass diese Werte jedoch Grenzwerte dar-
stellen sollen, da der erfahrene Parfümeur auch mit noch
geringeren Konzentrationen Effekte erzielen oder aber mit
noch höheren Dosierungen neuartige Komplexe aufbauen kann.
Die bevorzugten Konzentrationen bewegen sich zwischen 0,5
und 20%. Die mit I hergestellten Kompositionen lassen sich
10 für alle Arten von parfümierten Verbrauchsgütern einsetzen
(Eaux de Cologne, Eaux de Toilette, Extraits, Lotionen,
Crèmes, Shampoos, Seifen, Salben, Puder, Desodorantien,
Detergentien, Raumparfums, etc.).

15 Die Verbindungen I können demgemäss bei der Herstellung
von Kompositionen und - wie obige Zusammenstellung zeigt -
unter Verwendung einer breiten Palette bekannter Riech-
stoffe verwendet werden. Bei der Herstellung solcher Kompo-
sitionen können die oben aufgeführten bekannten Riechstoffe
20 nach (dem Parfümeur bekannter) Art und Weise verwendet wer-
den, wie z.B. aus W.A. Poucher, Perfumes, Cosmetics and
Soaps 2, 7. Auflage, Chapman und Hall, London, 1974 her-
vorgehend.

25

30

35

Beispiel 1

- 1 In einem mit Tropftrichter, Thermometer und Rührer versehenen Rundkolben werden 240 g 6-Hydroxy-äthylhexanoat vorgelegt. Innerhalb einer halben Stunde wird unter Rühren ein Gemisch von 180 g Essigsäureanhydrid und 3 g 85%iger
- 5 Phosphorsäure zugetropft. Die Temperatur wird durch Kühlen während der Zugabe bei 25°C gehalten. Danach wird das Reaktionsgemisch langsam auf 50°C erwärmt und bei dieser Temperatur während 3 Stunden gehalten. Nach dem Abkühlen versetzt man mit Eiswasser und nimmt in 500 ml Hexan auf.
- 10 Die Hexanlösung wird mit Wasser, mit 100 ml einer 10%igen Natriumcarbonatlösung und hierauf mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält 282 g Rohprodukt. Die fraktionierte Destillation ergibt 223 g (Ausbeute 73,7%
- 15 der Theorie) chemisch reines 6-Acetoxy-äthylhexanoat, davon können 190 g ohne weitere Behandlung als olfaktisch reines Produkt verwendet werden.

- Auf analoge Weise werden ausgehend aus den Hydroxyestern
- 20 $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{COOR}^1$ (II) weitere Acyloxyhexanoate $\text{R}^2\text{COO}(\text{CH}_2)_5\text{COOR}^1$ (I) hergestellt.

- Die Hydroxyester $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{COOR}^1$ (II) sind aus ϵ -Caprolacton und dem entsprechenden R^1 -Alkohol R^1OH in Anwesenheit
- 25 von Natriumbisulfat zugänglich:

	Sdp [°C/mmHg]	n_D^{20}
	6-Hydroxy-methylhexanoat 105° /7	1,4385
30	6-Hydroxy-äthylhexanoat 65° /0,001	1,4365
	6-Hydroxy-propylhexanoat 80° /0,09	1,4400
	6-Hydroxy-isopropylhexanoat 75° /0,06	1,4462
	6-Hydroxy-butylhexanoat 85° /0,05	1,4412
	6-Hydroxy-isobutylhexanoat 92° /0,2	1,4396
35	6-Hydroxy-allylhexanoat 98° /0,25	1,4535
	6-Hydroxy-methallylhexanoat 99° /0,05	1,4580

Die neuen Produkte I und ihre Eigenschaften sind in der untenstehenden Tabelle A zusammengestellt.

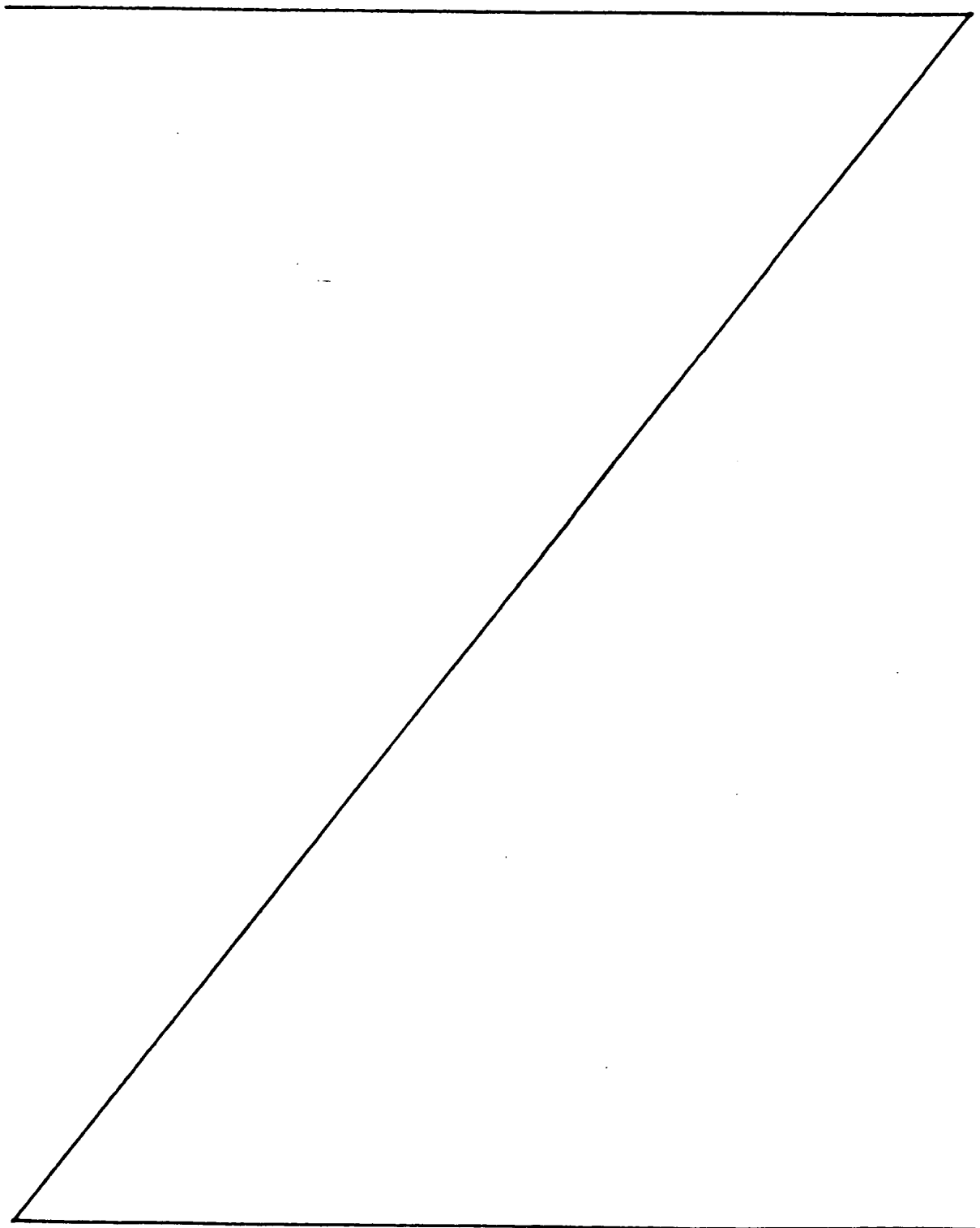


Tabelle A

Ausgangsmaterial II	Reagens	Produkt I		Sdp (mmHg)	n_D^{20}	d_4^{20}	Geruch
R^1		R^2	R^1				
$-CH_2CH_3$	Acetanhydrid/ Phosphorsäure	CH_3-	$-CH_2CH_3$	65/0,1	1,4292	1,0081	fruchtig (Himbeeren)
$-CH_3$	Acetanhydrid/ Ameisensäure	H	$-CH_3$	107/7	1,4310	1,0545	fruchtig, nach Schokolade, Iris
$-CH_3$	Acetanhydrid/ Phosphorsäure	CH_3-	$-CH_3$	58/0,08	1,4285	1,0327	fruchtig (Himbeeren), blumig
$-CH_3$	Propionsäurean- hydrid/Phosphor- säure	CH_3CH_2-	$-CH_3$	122/7	1,4318	1,0148	fruchtig (Himbeeren, Erdbeeren), Narzisse

$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Acetanhydrid/ Ameisensäure	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	47/0,04	1,4302	fruchtig (Himbeeren)
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Propionsäurean- hydrid/Phosphor- säure	CH_3CH_2-	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	114/7	1,4304	fruchtig (Erdbeeren, Himbeeren)
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Acetanhydrid/ Ameisensäure	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	52/0,03	1,4323	schwach fruch- tig
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Acetanhydrid/ Phosphorsäure	CH_3-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	66/0,05	1,4310	schwach fruch- tig
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Propionsäurean- hydrid/Phos- phorsäure	CH_3CH_2-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	85,5/0,22	1,4335	schwach fruch- tig (Himbeeren) pudrig

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Acetanhydrid/ Ameisensäure	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	68,5/0,2	1,4288	1,0011	fruchtig (Ananas), blumig
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Acetanhydrid/ Phosphorsäure	CH ₃ -	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	78,5/0,2	1,4270	0,9847	fruchtig (Himbeeren), pudrig
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Propionsäureanhydrid/Phosphorsäure	CH ₃ CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	67/0,01	1,4290	0,9733	fruchtig, nach Birke, Leder
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Acetanhydrid/ Phosphorsäure	CH ₃ -	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	86/0,09	1,4330	0,9812	schwach aldehydisch
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Acetanhydrid/ Ameisensäure	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	66/0,11	1,4309	0,9910	nach Hexylsalicylat

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ -\text{CH}_2\text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Acetanhydrid/ Phosphorsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ -\text{CH}_2\text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	74/0,15	1,4307	0,9765	etwas blumig, nach Nerolidol
$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Acetanhydrid/ Ameisensäure	H	69/0,1	1,4434	1,0344	fruchtig, allylisch
$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Acetanhydrid/ Phosphorsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ -\text{CH}_2\text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	94/0,09	1,4430	1,0158	fruchtig,
$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Propionsäurean- hydrid/Phosphor- säure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2- \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	87/0,15	1,4423	1,0014	fruchtig (Him- beeren), gut haftend
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Isobuttersäure- anhydrid/Phos- phorsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}_2\text{CH}_3$	72/0,1	1,4305	0,9748	fruchtig (Him- beeren)

Beispiel 2

- 1 In einem mit Tropftrichter, Thermometer und Rührer versehenen Rundkolben werden 160 g 6-Hydroxy-äthylhexanoat, 145,4 g N,N-Dimethylanilin und 200 ml wasserfreies Toluol vorgelegt. Innerhalb einer halben Stunde werden unter Rühren
- 5 119,4 g Chlorameisensäureäthylester bei 25°C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird während 3 Stunden unter Rückfluss gehalten. Nach dem Abkühlen giesst man auf Eiswasser, wäscht die organische Phase zweimal mit Wasser, mit 100 ml einer 5%-igen Salzsäurelösung und hierauf noch mit Wasser neutral.
- 10 Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält 173 g Rohprodukt. Die fraktionierte Destillation ergibt 112 g (Ausbeute 48,3% der Theorie) chemisch reines 6-Aethoxycarbonyloxy-äthylhexanoat, davon können 75 g ohne weitere Behandlung als olfaktisch reines
- 15 Produkt verwendet werden.

Auf analoge Weise werden ausgehend aus den Hydroxyestern $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{COOR}^1$ (II) die weiteren Alkoxycarbonyloxy-hexanoate $\text{R}^2\text{COO}(\text{CH}_2)_5\text{COOR}^1$ (I) mit $\text{R}^2 = \text{Methoxy}$ und Aethoxy herge-

20 stellt.

Die neuen Produkte und ihre Eigenschaften sind in der untenstehenden Tabelle B zusammengestellt.

Tabelle B

Ausgangs- material II	Reagens	Produkt I		Sdp [°C/mmHg]	n_D^{20}	Geruch
		R ²	R ¹			
-CH ₂ CH ₃	ClCOOCH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O-	-CH ₂ CH ₃	102°/0,5	1,4300	fruchtig, an Himbeer- keton erinnernd
-CH ₂ CH ₃	ClCOOCH ₃	CH ₃ O-	-CH ₂ CH ₃	70°/0,02	1,4293	leicht fruchtig, nach Himbeere
-CH ₃	ClCOOCH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O-	-CH ₃	68°/0,05	1,4292	fruchtig, nach Him- beere, ölig
-CH ₃	ClCOOCH ₃	CH ₃ O-	-CH ₃	63°/0,02	1,4290	fruchtig, nach verdyl- acetat, leicht nach grünen Aepfeln, ölig
-CH ₂ CH ₂ CH ₃	ClCOOCH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O-	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	88°/0,07	1,4310	leicht nach Himbeer, ölig

0177807

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	ClCOOCH_3	$\text{CH}_3\text{O}-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$78^\circ/\text{O},09$	1,4308	ölig, metallisch
$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{ClCOOCH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$96^\circ/\text{O},15$	1,4410	nach Himbeerkonfitüre

Beispiel 3

1	A.	<u>Fruchtige Base Richtung Apfel</u>	
			<u>Gewichtsteile</u>
5		Galaxolid 50 (IFF) (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta-γ-2-benzopyran) in Diäthylphthalat	100
10		Fraise pure (Aethyl-methyl-phenyl-glycidat) [50% in Aethylphthalat]	100
		Agrumex (Haarmann & Reimer) (2-tert.-Butylcyclohexyl-acetat)	60
		Maltylisobutytrat	30
		cis-3-Hexenylisobutytrat	60
15		Dimethylbenzylcarbinybutyrat	40
		Givescone (Giv) (2-Aethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester)	20
20		Cyclal C (Giv) (1,3-Dimethyl-cyclohex-1-en 4(und 5)-carboxaldehyd) (10% DPG)	10
		Acetessigester	40
		Dipropylenglycol (DPG)	<u>440</u>
			900

25

Gibt man zu obiger, allgemein fruchtigen Base 100 Teile 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat, wird die fruchtige Note sehr deutlich in Richtung Apfel gebracht. Die pudrig-fruchtige Note des Galaxolid-Agrumex Komplexes wird zudem in vorteilhafter Weise unterstrichen, was der Base einen sehr natürlichen und gut haftenden Charakter verleiht.

30

1 B. Fruchtige Base Richtung Melone

Gewichtsteile

5	Myraldylacetat (Giv) (5-[3- und 4-(Acetoxymethyl)-1-cyclohexenyl]- 2-methyl-2-penten)	100
	Linalylacetat	100
	Dimethylbenzylcarbinybutyrat	50
10	Cyclamenaldehyd	30
	Fraise pure (Aethyl-methyl-phenyl- glycidat)	30
	Undecalacton	30
	Geranylacetat	30
15	Acetessigester	30
	Acetal R (Giv) (Acetaldehyd-phenyl- äthyl-n-propylacetal)	10
	Melonia (3,7-Dimethyl-7-methoxy- 1-octanal)	5
20	Dipropylenglykol (DPG)	<u>350</u>
		765

25 Durch Zusatz von 100 Teilen 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat
wird obige Base von allgemeinem fruchtigem Charakter in
Richtung Zuckermelone gebracht. Die lactonartige, süsse
Note wird deutlich verstärkt, was der Base mehr Volumen
und wesentlich bessere Haftfestigkeit verleiht.

30 C. Parfumerie Base Richtung Aprikose

Gewichtsteile

	α -Ionon	80
	Dimethylbenzylcarbinybutyrat	50
35	Allylionon	40
	Fructose ^R (IFF) (2-Methyl-1,3- dioxolan-2-äthylacetat)	30
	Palmarosaöl	20

1	Undecalakton	15
	Dipropylenglykol (DPG)	<u>665</u>
		900

5 Ein Zusatz von 100 Teilen 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat
erbringt in obiger konventionellen Aprikosenbase die
typische, ausgesprochen samtig-weiche Note der überreifen
Aprikose; die entstandene Formulierung eignet sich bereits
gut zur Parfumierung von kosmetischen Präparaten; mit an-
10 deren Worten: die nun entstandene Base ist nun eine echte,
vollständige Parfumbase. Im Falle der konventionellen Apri-
kosenbase ist dies noch nicht der Fall: Zwar kann auch sie
in einer Komposition eine Aprikosennuance erbringen, doch
fehlt der Komposition in der Folge die süsse, samtige
15 Note der reifen Frucht.

20 D. Blumig-grüne Base

Gewichtsteile

	Phenoxyäthylalkohol	205
25	Linalool	150
	Terpineol	100
	Dimethylbenzylcarbinybutyrat	60
	Galaxolid (IFF) (1,3,4,6,7,8- Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl- 30 cyclopenta-γ-2-benzopyran)	60
	Hedione (Firmenich) (Methyl- dihydrojasmonat)	60
	Verdylacetat (Dihydro-nor-dicyclo- pentadienyl-acetat)	50
35	Citronellol	40
	Acetal R (Giv) (Acetaldehyd-phenyl- äthyl-n-propylacetal)	30
	Geranylacetat	30

1	Lilial (Giv) (p-tert. Butyl- α -methylhydrozimtaldehyd)	15
	Cyclamenaldehyd (10% DPG)	10
	Cyclal C (Giv) (1,3-	
5	Dimethyl-cyclohex-1-en 4(und 5)-carboxaldehyd) (10% DPG)	10
	Phenylacetaldehyddimethylacetal	10
	Corps Cassis (Giv) (p-Menthan-8-thiol-3-on (10% DPG)	
10		10
	Eugenol	10
	Diphenyloxyd	5
	Indol (10% DPG)	5
	Dipropylenglykol (DPG)	40
15		900

Gibt man zu obiger blumig-grünen Base 100 Teile 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat, entsteht eine sehr viel grünere, pudrigere und wesentlich geruchsstärkere Base. Der neue Ester verbindet die Moschus- und die grüne Noten (Galaxolid-Acetal R) sehr vorteilhaft miteinander. Die Base eignet sich sehr gut zur Parfumierung von kosmetischen Präparaten.

25 E. Krautig-grüne Base

Gewichtsteile

	Linalylacetat	150
30	Madrox (Giv) (1-Methyl-1-methoxycyclododecan)	100
	Linalool	150
	Tetrahydrolinalool	80
	Hedione (Firmenich) (Methyl-	
35	dihydrojasmonat)	100
	Bergamotteöl	30
	Ysopöl	50

1		
	Patchouliöl (Anhydrol)	60
	Galaxolid (IFF) (1,3,4,6,7,8-	
5	Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-	
	cyclopenta- α -2-benzopyran)	40
	Allylionon	20
	Eugenylphenylacetat	20
	Acetal E (Giv) (1-Phenyl-4-methyl-	
10	3,5-dioxyheptan)	15
	Cyclal C (Giv) (1,3-Di-	
	methyl-cyclohex-1-en 4(und 5)-	
	carboxaldehyd) (10% DPG)	10
	Corps cassis (Giv)	
15	(p-Menthan-8-thio-3-on) (10% DPG)	
		10
	Fixateur 404 (Firmenich) (8- α ,12-	
	Oxido-13,14,15,16-tetranorlabdan)	<u>5</u>
		900

20

Durch Zusatz von 10% 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat wird die krautig-grüne Note obiger Base eindeutig verstärkt. 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat unterstreicht in ungeahnter Weise die etwas pudrige, würzige Note der Grundkomposition, was der Base viel Wärme und Volumen bringt. Man kann die neue Formulierung nun sehr gut für Herren-Colognes verwenden.

25

In keiner einzigen der obigen Basen A bis E können hingegen durch Ersatz von 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat mittels derselben Mengen der strukturell ähnlichen Verbindungen Diäthyladipat oder 1,6-Diacetoxihexan die aufgeführten Effekte erzielt werden.

30

Beispiel 4

1	A.	<u>krautig-grüne Base</u>	
			<u>Gewichtsteile</u>
		Fixateur 404	5
5		Corps Cassis DC (10% DPG)	10
		Cyclal C (10% DPG)	10
		Acetal E	15
		Eugenyl-phenylacetat	20
		Keton V (Allyl- α -ionon)	20
10		Galaxolid 50	40
		Patchouli-Anhydrol	60
		Ysopöl	60
		Bergamotteöl	80
		Tetrahydrolinalool	80
15		Madrox	100
		Hedione	100
		Linalool	150
		Linalylacetat	<u>150</u>
			900

20

Der Zusatz von 100 Teilen 6-Aethoxycarbonyloxy-äthylhexanoat verstärkt den fruchtig-hesperidenartigen Aspekt der Base und verleiht der neuen Komposition bemerkenswerte Frische. Im Vergleich zu der Komposition ohne Zusatz wird

25

die neue Komposition ganz eindeutig vorgezogen.

B. fruchtige Base

			<u>Gewichtsteile</u>
30		Cyclal C (10% DPG)	10
		Givescone	20
		Maltylisobutyrat	30
		Dimethylbenzylcarbonylbutyrat	40
		Aethylacetat	40
35		cis-3-Hexenylisobutyrat	60
		Agrumex	60

1	Galaxolid 50	100
	Fraise pure	100
	Dipropylenglycol (DPG)	<u>440</u>
		900

5

Ein Zusatz von 100 Teilen 6-Aethoxycarbonyloxy-äthylhexanoat führt zu einer eindeutigen Bevorzugung der so hergestellten neuen Komposition, da sich in ihr der erwünschte Effekt in Richtung Apfel wesentlich deutlicher zu erkennen gibt als in der Grundbase ohne Zusatz. Eine erwünschte Typisierung einer primär allgemein-fruchtigen Note wird somit durch den Zusatz der neuen Verbindung I bewirkt, wobei der Erdbeeraspekt ("Fraise pure") in eine Apfelnote übergeht. Dieser Effekt ist überdies unerwartet, da die neue Verbindung I fruchtig in Richtung Himbeere riecht, und man somit vielmehr eine Verstärkung der fruchtig-beerenartigen Note erwarten würde.

Base in Richtung Melone

20

Gewichtsteile

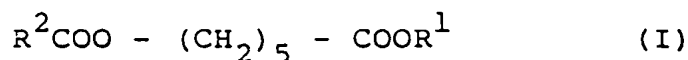
	Melonia	5
	Acetal R	10
	Aethylacetat	30
25	Geranylacetat	30
	Pêche pure (γ-n-heptylbutyrolacton)	30
	Fraise pure	30
	Cyclamenaldehyd	30
	Dimethylbenzylcarbinylobutyrat	50
30	Myraldylacetat	100
	Linalylacetat	100
	Dipropylenglykol (DPG)	<u>350</u>

35

Der Zusatz von 100 Teilen 6-Aethoxycarbonyloxy-äthylhexanoat zu der Grundbase wirkt sich organoleptisch ausserordentlich günstig aus, da der fruchtig-saftige Melonencharakter hierdurch bedeutend akzentuiert wird.

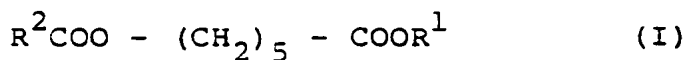
Patentansprüche

- 1 1. Verbindungen der Formel



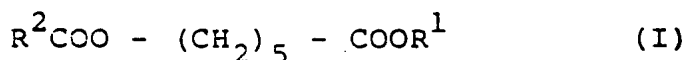
worin R^1 C_{1-4} -Alkyl oder C_{2-4} -Alkenyl und
 R^2 Wasserstoff, C_{1-3} -Alkyl, C_{2-3} -Alkenyl
 oder C_{1-2} -Alkoxy bedeuten.

2. 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat.
 3. 6-Isobutyroxy-äthyl-hexanoat.
 4. 6-Propionoxy-allyl-hexanoat.
 5. 6-Aethoxycarbonyloxyäthylhexanoat.
 6. Riechstoffkomposition, gekennzeichnet durch einen
 Gehalt an einer Verbindung der Formel

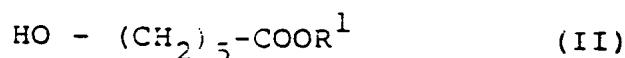


worin R^1 C_{1-4} -Alkyl oder C_{2-4} -Alkenyl und
 R^2 Wasserstoff, C_{1-3} -Alkyl, C_{2-3} -Alkenyl
 oder C_{1-2} -Alkoxy bedeuten.

7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



worin R^1 C_{1-4} -Alkyl oder C_{2-4} -Alkenyl und
 R^2 Wasserstoff, C_{1-3} -Alkyl, C_{2-3} -Alkenyl
 oder C_{1-2} -Alkoxy bedeuten,
 dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der For-
 mel



8. Verwendung von Verbindungen der Formel

worin R¹ C₁₋₄-Alkyl oder C₂₋₄-Alkenyl und
R² Wasserstoff, C₁₋₃-Alkyl, C₂₋₃-Alkenyl
oder C₁₋₂-Alkoxy bedeuten,
als Riechstoffe.

9. Die neuen Verbindungen I, Verfahren zu deren Herstellung, Riechstoffkompositionen mit einem Gehalt an den Verbindungen I und deren Verwendung, wie hiervor, insbesondere in den Beispielen, beschrieben.

* * *

BASIC DOC. -

124B69/66AB

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 177 807
A3

Office européen des brevets

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85111671.5

(51) Int. Cl.: **C 07 C 69/24, C 07 C 69/06,**
C 07 C 69/14, C 11 B 9/00,
A 61 K 7/46

(22) Anmeldetag: 16.09.85

(30) Priorität: 10.10.84 CH 4856/84
06.08.85 CH 3370/85(71) Anmelder: **L. GIVAUDAN & CIE Société Anonyme,**
CH-1214 Vernier-Genève (CH)(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 16.04.86
Patentblatt 86/16(72) Erfinder: **Ochsner, Paul Albert, Dr., 30 Avenue des**
Tilleuls, CH-1203 Genf (CH)(84) Benannte Vertragsstaaten: **CH DE FR GB LI NL**(38) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Rechnenberichts: 27.05.87 Patentblatt 87/22(74) Vertreter: **Urech, Peter, Dr. et al,**
Grenzacherstrasse 124 Postfach 601, CH-4002 Basel
(CH)(54) **Hexanoate, Verfahren zu deren Herstellung und Riech- und/oder Geschmacksstoffkompositionen mit einem Gehalt an solchen Verbindungen.**(57) Die Erfindung betrifft neue Riechstoffe, und zwar die
Hexanoateworin R^1 C_{1-4} -Alkyl oder C_{2-4} -Alkenyl und R^2 Wasserstoff,
 C_{1-3} -Alkyl, C_{2-3} -Alkenyl oder C_{1-2} -Alkoxy bedeuten.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der Hexanoate I.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von I als Riechstoffe und Riechstoffkompositionen, die durch einen Gehalt an Verbindungen I gekennzeichnet sind.

EP 0 177 807 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0177807

Nummer der Anmeldung

EP 85 11 1671

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	INDIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, Band 16B, März 1978, Seiten 188-190, New Delhi, Indien; J.S. PATEL et al.: "Synthetic studies of roseoxide" * Seite 188, Formel 3 *	1	C 07 C 69/24 C 07 C 69/06 C 07 C 69/14 C 11 B 9/00 A 61 K 7/46 A 23 L 1/226 C 07 C 69/675
X	INDIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, Band 23B, Oktober 1984, New Delhi, Indien; R.S. RANDAD et al.: "Synthesis of m-phenoxybenzyl 6-halo/cyano/alkyl-3-methyl-5-eno ates from (+)-citronellol"	1	
A	US-A-3 852 307 (W.H. URRY et al.) * Beispiel 1, Formel 1 *	1	
A	FR-A-2 339 396 (SHISEIDO) * Anspruch 1 *	6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
Recherchenort BERLIN			Abschlußdatum der Recherche 19-02-1987
Prüfer KNAACK			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet			
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie			
A : technologischer Hintergrund			
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist			
O : in der Anmeldung angeführtes Dokument			
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument			
& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument			